

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-295725

(43)Date of publication of application : 21.10.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 05-100522

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 02.04.1993

(72)Inventor : KIDA YOSHINORI
UENO KOJI
FUJIMOTO MASAHISA
NISHIO KOJI
SAITO TOSHIHIKO

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous secondary battery having more excellent battery characteristics than a conventional battery by using graphite powder whose particle size is regulated as a negative electrode material.

CONSTITUTION: Graphite powder in which a specific surface area by a BET method is 1-10m²/g and an average particle diameter is 10-30μm and the content of powder having a particle diameter of not more than 10μm is not more than 10%, is used as a negative electrode material. When these conditions are not satisfied, a bad influence is exerted upon rapid charge-discharge characteristics, high rate discharge characteristics, preservative characteristics and initial charge-discharge characteristics. Since the graphite powder in which the content of powder having a particle diameter of not more than 10μm is regulated to be not more than 10% is used particularly, a contact area with electrolyte is reduced, and self-discharge is hard to be caused.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-295725

(43)公開日 平成6年(1994)10月21日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H 0 1 M 4/58

4/02

10/40

D

Z

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平5-100522

(22)出願日

平成5年(1993)4月2日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 喜田 佳典

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 上野 浩司

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 藤本 正久

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

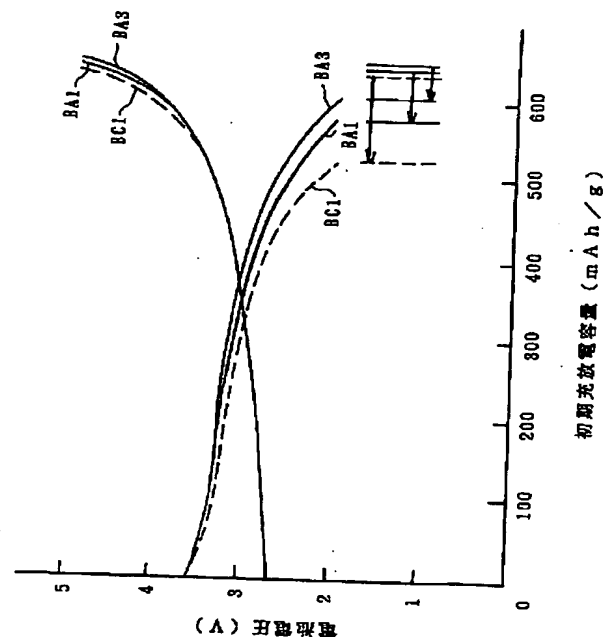
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系二次電池

(57)【要約】

【構成】BET法による比表面積が $1 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、平均粒径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、且つ、粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の粉末の含有率及び粒径 $30 \mu\text{m}$ 以上の粉末の含有率の少なくとも一方が 10% 以下である黒鉛粉末が負極材料として使用されてなる。

【効果】粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の粉末の含有率が 10% 以下である黒鉛粉末を使用した場合には、初期充放電効率及び保存特性に優れ、また粒径 $30 \mu\text{m}$ 以上の粉末の含有率が 10% 以下である黒鉛粉末を使用した場合には、急速充電特性及び高率放電特性に優れ、さらに粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の粉末の含有率及び粒径 $30 \mu\text{m}$ 以上の粉末の含有率がいずれも 10% 以下である黒鉛粉末を使用した場合には、初期充放電効率、保存特性、急速充電特性及び高率放電特性の全ての特性に優れる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】BET法による比表面積が $1 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、平均粒径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、且つ、粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の粉末の含有率が10%以下である黒鉛粉末が負極材料として使用されていることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項2】BET法による比表面積が $1 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、平均粒径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、且つ、粒径 $30 \mu\text{m}$ 以上の粉末の含有率が10%以下である黒鉛粉末が負極材料として使用されていることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項3】BET法による比表面積が $1 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、平均粒径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、且つ、粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の粉末の含有率及び粒径 $30 \mu\text{m}$ 以上の粉末の含有率がいずれも10%以下である黒鉛粉末が負極材料として使用されていることを特徴とする非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水系二次電池に係わり、詳しくは負極材料として黒鉛粉末を使用した非水系二次電池の当該黒鉛粉末の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、黒鉛粉末が、可撓性に優れること、樹枝状の電析リチウムの成長に因る内部短絡の虞れが無いことなどの理由から、従前の金属リチウムに代わる非水系二次電池用負極材料として提案されている。

【0003】而して、従来、平均粒径 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度に粉碎された黒鉛粉末が使用されているが、この黒鉛粉末には、粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下のかかなり小さな粉末や、粒径 $30 \mu\text{m}$ 以上のかかなり大きな粉末が多量に含まれている。

【0004】しかしながら、このような黒鉛粉末を使用した従来電池には、初期充放電効率、保存特性、急速充電特性及び高率放電特性などの電池特性があまり良くないという問題があった。

【0005】これらの問題を解決するべく鋭意研究した結果、本発明者らは、粒径の小さい粉末を多量に含む黒鉛粉末を使用した場合は初期充放電効率及び保存特性が悪くなり、一方粒径の大きい粉末を多量に含む黒鉛粉末を使用した場合は急速充電特性及び高率放電特性が悪くなるという、黒鉛粉末の粒径と電池特性との間に密接な関連があることを見出した。

【0006】本発明は、かかる知見に基づきなされたものであって、その目的とするところは、従来電池に比し電池特性に優れた非水系二次電池を提供するにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための請求項1記載の発明に係る非水系二次電池（以下「第

1電池」と称する。）は、BET法による比表面積が $1 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、平均粒径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、且つ、粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の粉末の含有率が10%以下である黒鉛粉末が負極材料として使用されてなる。

【0008】また、請求項2記載の発明に係る非水系二次電池（以下「第2電池」と称する。）は、BET法による比表面積が $1 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、平均粒径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、且つ、粒径 $30 \mu\text{m}$ 以上の粉末の含有率が10%以下である黒鉛粉末が負極材料として使用されてなる。

【0009】さらに、請求項3記載の発明に係る非水系二次電池（以下「第3電池」と称する。）は、BET法による比表面積が $1 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、平均粒径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、且つ、粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の粉末の含有率及び粒径 $30 \mu\text{m}$ 以上の粉末の含有率がいずれも10%以下である黒鉛粉末が負極材料として使用されてなる。ここに、BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法とは、吸着等温線上で単分子層吸着量を求め、吸着分子の断面積から表面積を決定して比表面積を算出する方法である。以下において、上記の第1電池～第3電池を総称して、本発明電池と称することがある。

【0010】本発明電池では、いずれもBET法による比表面積（以下、「BET比表面積」と称する。）が $1 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、平均粒径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である黒鉛粉末が使用される。これは、BET比表面積が $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の場合は、電解液との接触面積が過小なため急速充電特性及び高率放電特性が低下し、一方BET比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ を越えた場合は、電解液との接触面積が過大なため保存特性及び初期充放電効率が低下するとともに、活物質と銅箔等の芯体（負極集電体）との密着性が低下して充放電容量が低下するからであり、また平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 未満の場合は、初期充放電効率が著しく低下し、一方平均粒径が $30 \mu\text{m}$ を越えた場合は、高率放電特性が著しく低下するからである。

【0011】そして、第1電池では、上記比表面積及び平均粒径についての規制のほか、さらに粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の粉末の含有率が10%以下に規制された黒鉛粉末が使用される。これは、粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の小さい粉末の含有率が10%を越えると、電解液との接触面積が大きくなるため自己放電し易くなり、初期充放電効率及び保存特性が低下するからである。

【0012】第2電池では、上記比表面積及び平均粒径についての規制のほか、さらに粒径 $30 \mu\text{m}$ 以上の粉末の含有率が10%以下に規制された黒鉛粉末が使用される。これは、粒径 $30 \mu\text{m}$ 以上の大きな粉末の含有率が10%を越えると、充放電時の反応面積が小さくなるとともに、充電時に大きな粉末の中心部までリチウムイオン等の金属イオンを吸蔵したり放電時にその中心部から金属イオンを放出したりするのに時間がかかるため、急速充電特性及び高率放電特性が低下するからである。

【0013】第3電池では、上記比表面積及び平均粒径についての規制のほか、さらに粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粉末の含有率及び粒径 $30\mu\text{m}$ 以上の粉末の含有率がいずれも10%以下に規制された黒鉛粉末が使用される。この第3電池は、第1電池及び第2電池をさらに改良した電池であり、従来電池と比較して、初期充放電効率、保存特性、急速充電特性及び高率放電特性のいずれの点においても優れた電池である。

【0014】本発明における黒鉛粉末は、上記した比表面積及び粒径に関する規制以外は特に限定されないが、電池特性に優れた非水系二次電池を得る上で、格子面(002)面における d 値(d_{002})が $3.350\sim 3.365\text{\AA}$ 、就中 $3.355\sim 3.360\text{\AA}$ 、また c 軸方向の結晶子の大きさ(L_c)が 200\AA 以上、就中 500\AA 以上の黒鉛粉末を使用することが好ましい。

【0015】上述したように、本発明電池は、粒度調整された黒鉛粉末を負極材料として使用した点に最大の特徴を有するものであり、正極材料、非水系電解質、セパレータ(液体電解質を使用する場合)などの電池を構成する他の部材については、従来非水系二次電池用として実用され、或いは提案されている種々の材料を使用することが可能である。

【0016】例えば、正極材料(活物質)としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiFeO_2 が好適なものとして挙げられる。

【0017】また、非水系電解質としては、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒や、これらとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジオキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒に、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 などの電解液溶質を $0.7\sim 1.5\text{M}$ (モル/リットル)、就中 1M の割合で溶かした溶液が例示される。液漏れの無いポジションフリーの電池を得るために固体電解質を使用してもよい。

【0018】

【作用】第1電池では、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粉末の含有率が10%以下に規制された黒鉛粉末が使用されているので、電解液との接触面積が小さく、自己放電し難い。

【0019】第2電池では、粒径 $30\mu\text{m}$ 以上の粉末の含有率が10%以下に規制された黒鉛粉末が使用されているので、反応面積が大きいととも、充放電時の金属イオンの吸蔵放出が速やかに行われる。

【0020】第3電池では、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粉末の含有率及び粒径 $30\mu\text{m}$ 以上の粉末の含有率がいずれも10%以下に規制された黒鉛粉末が使用されているので、自己放電し難く、また充放電時の金属イオンの吸蔵放出が速やかに行われる。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細

に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0022】(実施例1)単3型(AA)の非水系二次電池(本発明電池)を作製した。

【0023】〔正極〕正極活物質としての LiCoO_2 と導電剤としての人造黒鉛とを重量比9:1で混合して得た混合物を、ポリフッ化ビニリデンの5重量%N-メチルピロリドン(NMP)溶液に分散させてスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法にて正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布した後、 150°C で2時間真空乾燥して正極を作製した。

【0024】〔負極〕黒鉛塊($d_{002}=3.356$ 、 $L_c>1000\text{\AA}$)に空気を噴射して粉碎(ジェット粉碎)した後、篩にかけて、BET比表面積 $3.6\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $14\mu\text{m}$ 、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粉末の含有率3%、粒径 $30\mu\text{m}$ 以上の粉末の含有率21%の負極材料としての黒鉛粉末を得た。次いで、この黒鉛粉末を結着剤としてのポリフッ化ビニリデンの5重量%NMP溶液に分散させてスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法にて負極集電体としての銅箔の両面に塗布した後、 150°C で2時間真空乾燥して負極を作製した。

【0025】〔電解液〕エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、 LiPF_6 を1Mの割合で溶かして電解液を調製した。

【0026】〔電池の作製〕以上の正負両極及び電解液を用いて単3型の本発明電池BA1(第1電池)を作製した。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜(セラニーズ社製、商品名「セルガード」)を使用し、これに先の電解液を含浸させた。

【0027】図1は作製した本発明電池BA1を模式的に示す断面図であり、図示の電池BA1は、正極1、負極2、これら両電極を離間するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極7などからなる。正極1及び負極2は、非水系電解液を注入されたセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極7内に収容されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極7に接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得ようになっている。

【0028】(実施例2)負極材料として、BET比表面積 $9.4\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粉末の含有率24%、粒径 $30\mu\text{m}$ 以上の粉末の含有率4%の黒鉛粉末を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA2(第2電池)を作製した。

【0029】(実施例3)負極材料として、BET比表面積 $6.9\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $12\mu\text{m}$ 、粒径 $10\mu\text{m}$

以下の粉末の含有率3%、粒径 $30\mu\text{m}$ 以上の粉末の含有率5%の黒鉛粉末を使用したこと以外は実施例1と同様に、本発明電池BA3（第3電池）を作製した。

【0030】（比較例）負極材料として、黒鉛塊に空気流を噴射して粉碎した黒鉛粉末を粒度選別せずにそのまま使用したこと以外は実施例1と同様に、比較電池BC1を作製した。因みに、このとき使用した黒鉛粉末は、BET比表面積 $7.5\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $12\mu\text{m}$ 、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粉末の含有率20%、粒径 $30\mu\text{m}$ 以上の粉末の含有率17%のものであった。

【0031】〔初期充放電効率〕本発明電池BA1、BA3及び比較電池BC1について、 200mA で充電終止電圧 5V まで充電した後、 200mA で放電終止電圧 2V まで放電して、各電池の初期充放電効率を調べた。結果を図2に示す。

【0032】図2は、各電池の初期充放電効率を、縦軸に電池電圧（V）を、また横軸に黒鉛粉末 1g 当たりの充電容量又は放電容量（ mAh/g ）をとって示したグラフである。同図より、粒径の小さい粉末の含有量が少ない本発明電池BA1及びBA3は、微粉末を多く含む比較電池BC1に比し、初期充放電効率が高いことが分かる。なお、本発明電池BA1とBA3とを比較した場合、本発明電池BA3の方が初期充放電効率が高くなっているが、これは本発明電池BA3の黒鉛粉末は反応性が低い粒径の大きい粒子の含有量が少ないためリチウムイオンの放出が速やかになされるからである。

【0033】〔保存特性〕本発明電池BA1、BA3及び比較電池BC1について、 200mA で充電終止電圧 5V まで充電した後、室温（ 25°C ）にて3日間保存し、次いで 200mA で放電終止電圧 2V まで放電して、各電池の保存特性を調べた。結果を図3に示す。

【0034】図3は、各電池の保存特性を、縦軸に電池電圧（V）を、また横軸に黒鉛粉末 1g 当たりの充電容量又は放電容量（ mAh/g ）をとって示したグラフである。同図より、粒径の小さい粉末の含有量が少ない本発明電池BA1及びBA3は、微粉末を多く含む比較電池BC1に比し、保存後の放電容量の減少が小さく保存特性に優れていることが分かる。なお、本発明電池BA1とBA3とを比較した場合、保存特性の点でも、本発明電池BA3の方が優れていることが分かる。

【0035】〔急速充電特性〕本発明電池BA2、BA3及び比較電池BC1について、 500mA で充電終止電圧 5V まで充電して、各電池の急速充電特性を調べた。結果を図4に示す。

【0036】図4は、各電池の急速充電特性を、縦軸に電池電圧（V）を、また横軸に黒鉛粉末 1g 当たりの充電容量（ mAh/g ）をとって示したグラフである。なお、図中には、比較のために、 200mA で充電したときの充電特性も示してある。図4より、粒径の大きい粉末の含有量が少ない本発明電池BA2及びBA3は、大

きな粉末を多く含む比較電池BC1に比し、 200mA 充電時の充電容量と 500mA 充電時の充電容量との差が小さく急速充電特性に優れていることが分かる。なお、本発明電池BA2とBA3とを比較した場合、本発明電池BA3の方が急速充電特性に若干優れる傾向が認められるが、これは本発明電池BA3の黒鉛粉末は充電時に副反応を起こし易い粒径の小さい粒子の含有量が少ないためリチウムイオンの吸蔵が速やかになされるためと推察される。

10 【0037】〔高率放電特性〕本発明電池BA2、BA3及び比較電池BC1について、 500mA で放電終止電圧 2V まで放電して、各電池の高率放電特性を調べた。結果を図5に示す。

【0038】図5は、各電池の高率放電特性を、縦軸に電池電圧（V）を、また横軸に黒鉛粉末 1g 当たりの放電容量（ mAh/g ）をとって示したグラフである。なお、図中には、比較のために、 200mA で放電したときの放電特性も示してある。図5より、本発明電池BA2及びBA3は、比較電池BC1に比し、 200mA 放電時の放電容量と 500mA 放電時の放電容量との差が小さく高率放電特性に優れていることが分かる。なお、本発明電池BA2とBA3とを比較した場合、高率放電特性についても、本発明電池BA3の方が若干優れていることが分かる。

【0039】叙上の実施例では、本発明を単3型電池に適用する場合について説明したが、本発明電池はその形状に特に制限はなく、扁平型、角型など、他の種々の形状の非水系二次電池に適用し得るものである。

30 【0040】また、実施例では液体電解質を使用した非水系二次電池を例に挙げて説明したが、本発明は固体電解質電池にも適用し得るものである。

【0041】

【発明の効果】以上詳述したように、いずれの本発明電池においても、粒度調整された黒鉛粉末が負極材料として使用されており、特に第1電池は、初期充放電効率及び保存特性に優れ、また第2電池は急速充電特性及び高率放電特性に優れ、さらに第3電池は初期充放電効率、保存特性、急速充電特性及び高率放電特性の全ての特性に優れるなど、本発明は優れた特有の効果を奏する。

40 【図面の簡単な説明】

【図1】単3型の本発明電池の断面図である。

【図2】実施例及び比較例で作製した各電池の初期充放電効率を示すグラフである。

【図3】実施例及び比較例で作製した各電池の保存特性を示すグラフである。

【図4】実施例及び比較例で作製した各電池の急速充電特性を示すグラフである。

【図5】実施例及び比較例で作製した各電池の高率放電特性を示すグラフである。

50 【符号の説明】

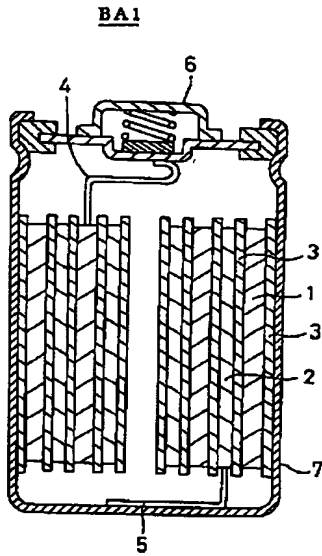
BA1 本発明電池

1 正極

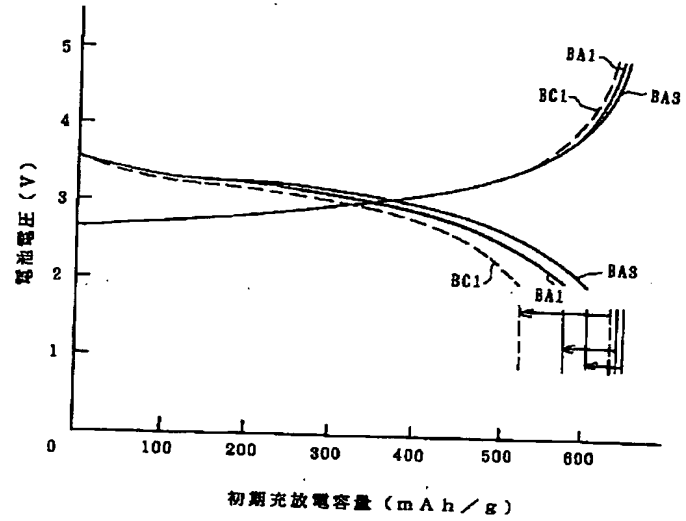
2 負極

3 セパレータ

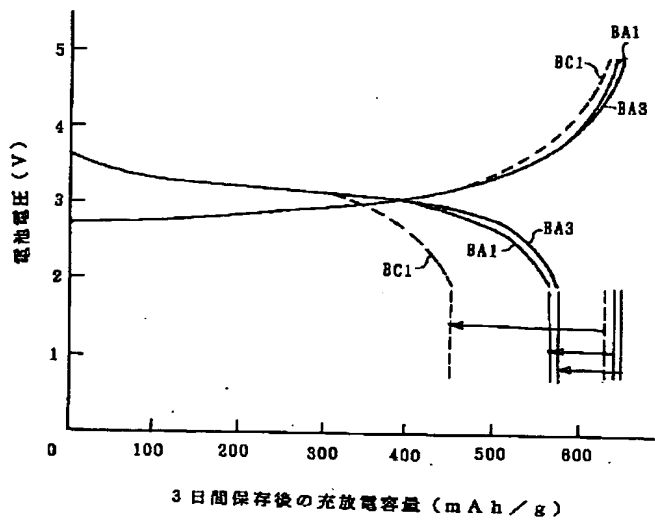
【図1】



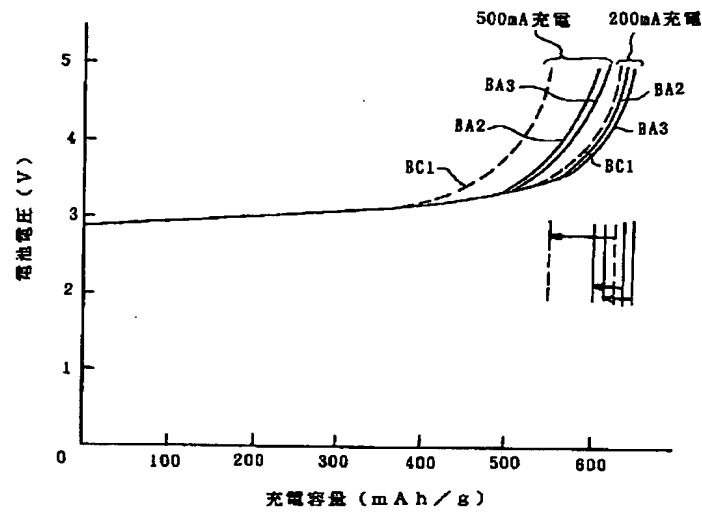
【図2】



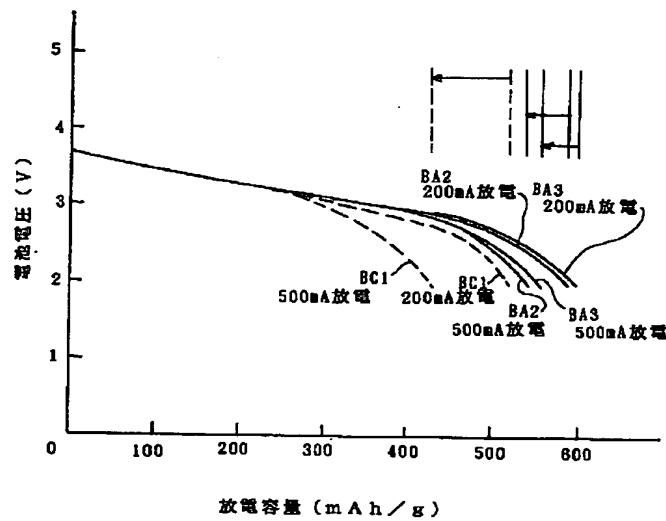
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内